

CHEMICAL VAPOUR INFILTRATION METHOD FOR DENSIFYING POROUS SUBSTRATES HAVING A CENTRAL PASSAGE

Publication number: FR2821859

Publication date: 2002-09-13

Inventor: GOUJARD STEPHANE; BERNARD BRUNO; RICHARD JEAN PHILIPPE

Applicant: SNECMA MOTEURS (FR)

Classification:

- International: B64C25/42; C04B41/45; C23C8/00; C23C8/20; C23C10/06; C23C16/04; C23C16/26; C23C16/455; F02K9/97; C23C16/44; B64C25/00; C04B41/45; C23C8/00; C23C8/08; C23C10/00; C23C16/04; C23C16/26; C23C16/455; F02K9/00; C23C16/44; (IPC1-7): C23C16/44; C04B35/83; C23C16/26; C23C16/455; C23C16/458

- European: C04B41/45B14C; C23C8/00; C23C8/20; C23C10/06; C23C16/04D; C23C16/455

Application number: FR20010003004 20010306

Priority number(s): FR20010003004 20010306

Also published as:



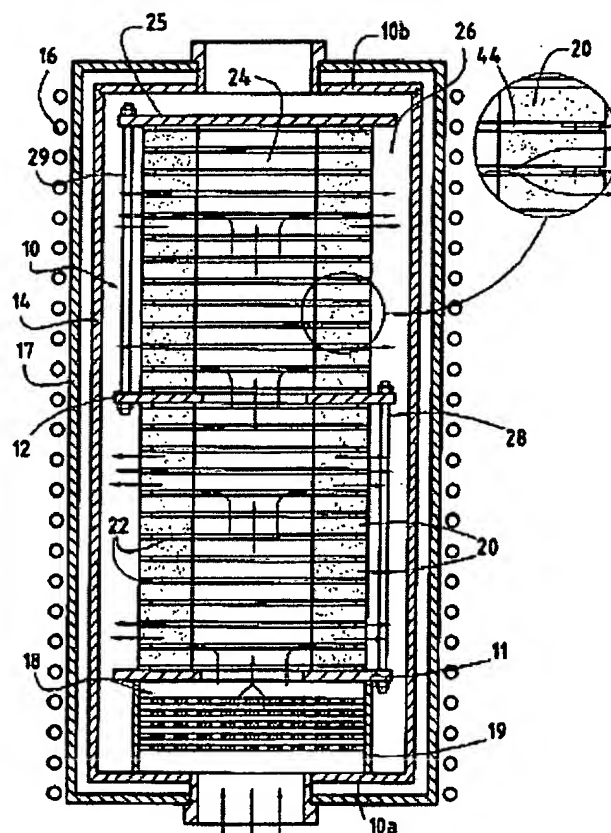
WO02070775 (A1)
EP1370707 (A1)
US7182980 (B2)
US2004071877 (A1)
EP1370707 (A0)

more >>

[Report a data error here](#)

Abstract of FR2821859

The invention concerns a method whereby annular substrates (20) are stacked inside a chamber where they define an volume inside (24) and a volume outside (26) the stack. A gas phase containing at least a precursor of a matrix material to be deposited inside the porosity of the substrates is channelled into the chamber towards a first (24) of the two volumes and a residual gas phase is extracted from the chamber from the other volume (26). One or several escape passages (22) communicate the volumes with each other, outside the substrates. The total cross-section of the escape passages ranges between a minimum value such that a maximum pressure of gas phase in the first volume is not exceeded until the densification is completed, and a maximum value such that a differential pressure is established between the two volumes at the very start of the densification.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 821 859

②① N° d'enregistrement national : 01 03004

⑤① Int Cl⁷ : C 23 C 16/44, C 23 C 16/455, 16/458, 16/26, C 04 B 35/83

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 06.03.01.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 13.09.02 Bulletin 02/37.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SNECMA MOTEURS Société anonyme — FR.

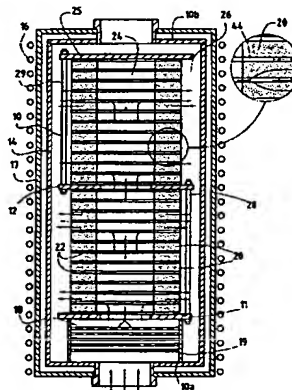
⑦② Inventeur(s) : GOUJARD STEPHANE, BERNARD BRUNO et RICHARD JEAN PHILIPPE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE.

⑤④ PROCÉDE POUR LA DENSIFICATION PAR INFILTRATION CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR DE SUBSTRATS POREUX AYANT UN PASSAGE CENTRAL.

⑤⑦ Des substrats annulaires (20) sont disposés en pile dans une enceinte où ils délimitent un volume interne (24) et un volume externe (26) à la pile. Une phase gazeuse contenant au moins un précurseur d'un matériau de matrice à déposer au sein de la porosité des substrats est canalisée dans l'enceinte vers un premier (24) des deux volumes et une phase gazeuse résiduelle est extraite de l'enceinte à partir de l'autre volume (26). Des passages de fuite (22) font communiquer les volumes entre eux, en dehors des substrats. La section totale des passages de fuite est comprise entre une valeur minimale telle qu'une pression maximum de phase gazeuse dans le premier volume ne soit pas dépassée jusqu'à la fin de la densification, et une valeur maximale telle qu'une différence de pression soit établie entre les deux volumes dès le début de la densification.



FR 2 821 859 - A1



5 Arrière-plan de l'invention

L'invention concerne la réalisation de pièces en matériau composite comprenant un substrat poreux densifié par une matrice, et plus particulièrement la réalisation de pièces munies d'un passage central.

10 L'invention est applicable notamment, mais non exclusivement, à la réalisation de disques de frein annulaires ou de divergents de tuyères de moteurs fusées en matériau composite thermostuctural.

Les matériaux composites thermostucturaux sont remarquables par leurs propriétés mécaniques élevées et leur capacité à conserver ces propriétés à haute température. Des exemples typiques de
15 matériaux composites thermostucturaux sont les composites carbone-carbone (C-C) comprenant un substrat poreux de renfort en fibres de carbone densifié par une matrice en carbone et les composites à matrice céramique (CMC) comprenant un substrat poreux de renfort en fibres réfractaires (par exemple en carbone ou céramique) densifié par une
20 matrice céramique (par exemple en carbure de silicium).

Les procédés de densification par infiltration chimique en phase vapeur sont bien connus. Un ou plusieurs substrats poreux sont placés à l'intérieur d'une enceinte. Une phase gazeuse contenant un ou plusieurs précurseurs du matériau constitutif de la matrice est introduite dans
25 l'enceinte. Les conditions de température et de pression sont réglées pour permettre à la phase gazeuse de diffuser au sein de la porosité des substrats afin d'y déposer le matériau constitutif de la matrice par décomposition d'un constituant de la phase gazeuse ou par réaction entre plusieurs constituants. Différents précurseurs gazeux permettant d'obtenir
30 des matrices carbone ou céramique sont bien connus.

Différents procédés connus seront maintenant brièvement décrits dans le cadre de la réalisation de disques de freins annulaires en matériau composite C-C étant noté que ces procédés sont applicables à
35 la réalisation d'autres pièces annulaires ou munies d'un passage central, en matériau composite C-C ou autre matériau composite.

La figure 1 montre très schématiquement une enceinte 10 contenant un chargement de préformes annulaires ou substrats 20 en fibres de carbone. Le chargement est sous forme d'une pile de substrats ayant leurs passages centraux alignés verticalement. La pile peut être
5 formée de plusieurs sections superposées séparées par un ou plusieurs plateaux de support intermédiaires 12.

Les substrats empilés sont séparés les uns des autres au moyen de cales d'espacement 30. Comme le montre la figure 2, les cales 30, dont le nombre peut varier, peuvent être disposées radialement. Elles
10 ménagent entre substrats adjacents des intervalles 22 de hauteur sensiblement constante dans tout l'empilement tout en faisant communiquer le volume interne 24 de la pile, formé par les passages centraux alignés des substrats, avec le volume externe 26 situé à l'extérieur de la pile, dans l'enceinte 10.

15 Dans l'exemple de la figure 1, l'enceinte contient une seule pile de substrats. En variante, plusieurs piles de substrats pourront être disposées côte à côte dans la même enceinte.

L'enceinte 10 est chauffée au moyen d'un induit 14, par exemple en graphite qui définit l'enceinte 10 et qui est couplé
20 inductivement avec un inducteur 16 situé à l'extérieur d'une enveloppe 17 entourant l'induit. D'autres modes de chauffage peuvent être utilisés, par exemple chauffage résistif (effet Joule).

Une phase gazeuse contenant un ou plusieurs précurseurs de carbone, typiquement des hydrocarbures tels que méthane et/ou propane, est admise dans l'enceinte 10. Dans l'exemple illustré, l'admission est
25 réalisée à travers le fond 10a de l'enceinte. La phase gazeuse traverse une zone de préchauffage 18 formée de plusieurs plateaux percés disposés les uns au-dessus des autres dans la partie inférieure de l'enceinte, au-dessous d'un plateau 11 de support de la pile de substrats.
30 La phase gazeuse réchauffée par les plateaux de préchauffage qui sont portés à la température régnant dans l'enceinte s'écoule librement dans l'enceinte en passant à la fois dans le volume interne 24 et le volume externe 26 et dans les intervalles 22.

La phase gazeuse résiduelle est extraite de l'enceinte par
35 aspiration à travers une sortie ménagée dans le couvercle 10b.

L'inconvénient d'une telle disposition est qu'une relativement faible proportion de la phase gazeuse circule dans les intervalles 22, de sorte que les substrats 20 sont faiblement alimentés en phase gazeuse réactive, puisque leurs plus grandes faces sont adjacentes aux intervalles 22.

Afin d'éviter cet inconvénient, il a été proposé dans le brevet US 5 904 957 de modifier la disposition des figures 1 et 2 de la façon schématiquement illustrée par les figures 3 et 4.

La phase gazeuse admise dans l'enceinte et issue de la zone de préchauffage 18 est canalisée par une paroi 19 vers le volume interne 24 de la pile de substrats 20 et le volume interne 24 est obturé par une paroi 25 à son extrémité opposée à celle où est admise la phase gazeuse. La sortie de phase gazeuse résiduelle hors de l'enceinte 10 communique avec le volume externe 26.

De la sorte, le flux de phase gazeuse est dirigé de manière à s'écouler du volume interne 24 vers le volume externe 26 en passant à travers la porosité des substrats 20 et à travers les intervalles 22, entre les cales d'espacement radiales 30.

Avec ce procédé d'infiltration chimique en phase vapeur du type à flux dirigé, l'alimentation des substrats 20 en phase gazeuse réactive est améliorée. Les intervalles 22 entre substrats ménagent des passages tels pour la phase gazeuse que les pressions dans les volumes interne 24 et externe 26 sont égales.

Un résultat similaire pourra être obtenu en réalisant une circulation inverse de la phase gazeuse, c'est-à-dire du volume externe 26 vers le volume interne 24, le volume externe 26 étant obturé à son extrémité opposée à celle où est admise la phase gazeuse et le volume interne 24 communiquant avec la sortie de phase gazeuse résiduelle hors de l'enceinte.

Une autre disposition telle qu'illustrée par les figures 5 et 6 a été proposée dans le document EP 0 792 385.

Cette disposition se distingue de celle des figures 3 et 4 en ce que les intervalles 22 entre substrats sont obturés en utilisant des cales d'espacement 32 annulaires disposées du côté du diamètre intérieur ou, comme illustré, du côté du diamètre extérieur des substrats 20.

On réalise ainsi un écoulement forcé de la phase gazeuse entre le volume interne 24 et le volume externe 26 à travers la porosité des substrats 20 et une différence de pression est établie entre ces deux volumes. Le mode de densification par infiltration chimique en phase
5 vapeur mis en oeuvre est alors du type à gradient de pression.

Par rapport au mode d'infiltration isobare tel que mis en oeuvre avec la disposition des figures 1 et 2, le mode à gradient de pression avec flux forcé de phase gazeuse permet d'augmenter la cinétique de densification.

10 Toutefois, le processus est délicat à mettre en oeuvre. Comme spécifié dans le document EP-0 792 385, le chargement des substrats 20 dans l'enceinte 10 doit être réalisé avec minutie pour éviter des fuites de gaz à la base de la pile, en sortie de la zone de préchauffage, entre substrats adjacents, et au sommet de la pile. La paroi 25 peut être
15 notamment surmontée d'un poids 25a lui permettant d'être maintenue appliquée de façon étanche sur le sommet de la pile en dépit de la surpression régnant dans celle-ci.

En outre, lorsque le processus est prolongé au-delà d'un seuil de densification des substrats, ce qui se traduit par une pression trop
20 importante au centre de la pile, une modification de la microstructure du matériau de la matrice a été observée par la demanderesse, voire même la formation de quantités importantes de suies. Ces phénomènes sont indésirables car ils induisent un changement de propriété du matériau qui peut être pénalisant lors de son utilisation. Par ailleurs, ils peuvent
25 imposer un arrêt du processus de densification avant que soit atteint le niveau de densité souhaité. Il est alors nécessaire de compléter ensuite la densification par exemple par une étape finale d'infiltration chimique en phase gazeuse en mode isobare, comme indiqué dans le document EP-0 792 384.

30

Objet et résumé de l'invention

L'invention a pour but de fournir un procédé de densification par infiltration chimique en phase vapeur de substrats poreux présentant un passage central qui permet à la fois d'assurer une bonne alimentation
35 des substrats en phase gazeuse réactive et d'obtenir un degré élevé de densification, plus rapidement que dans les configurations décrites dans

le brevet US 5 904 957 précité, sans risque de modification de microstructure du matériau de la matrice densifiant les substrats et sans formation de dépôts indésirables.

5 Ce but est atteint grâce à un procédé comprenant les étapes qui consistent à :

- disposer à l'intérieur d'une enceinte un ou plusieurs substrats pour délimiter dans l'enceinte un volume interne formé essentiellement par le passage central du substrat ou les passages centraux de plusieurs substrats alignés, et un volume externe formé essentiellement par l'extérieur du ou des substrats,

10 - aménager des passages de fuite faisant communiquer lesdits volumes entre eux en dehors du ou des substrats,

- admettre dans l'enceinte une phase gazeuse contenant au moins un précurseur gazeux d'un matériau de matrice à déposer au sein de la porosité du ou des substrats,

15 - canaliser la phase gazeuse vers l'un, ou premier, des volumes interne et externe, ledit premier volume étant fermé à une extrémité opposée à celle où est admise la phase gazeuse, et

- extraire la phase gazeuse résiduelle hors de l'enceinte à partir de l'autre, ou deuxième, des volumes interne et externe, de sorte que la phase gazeuse circule dans l'enceinte du premier volume au deuxième volume en diffusant à travers la porosité du ou des substrats et en passant à travers lesdits passages de fuite,

procédé selon lequel, conformément à l'invention :

25 - on définit un seuil maximum admissible pour la pression de la phase gazeuse, ou la pression partielle de précurseur contenu dans la phase gazeuse, dans le premier volume, et

- on confère à la section totale des passages de fuite une valeur comprise entre une valeur minimale, telle que le seuil maximum de pression ne soit pas dépassé jusqu'à la fin du processus de densification, et une valeur maximale, telle qu'une différence de pression soit établie entre le premier volume et le deuxième volume dès le début du processus de densification.

35 Le procédé conforme à l'invention est remarquable en ce qu'il permet de combiner les avantages des procédés d'infiltration chimique en

phase vapeur à flux dirigé et à flux forcé évoqués plus haut, tout en ne présentant pas leurs inconvénients.

La différence de pression entre les volumes interne et externe est plafonnée, ce qui permet de ne pas dépasser le seuil de pression à partir duquel des modifications de microstructure du matériau constitutif de la matrice ou des dépôts parasites sont susceptibles de se produire. Le processus d'infiltration peut alors être poursuivi sans inconvénient jusqu'à atteindre un niveau de densification relativement élevé, qui peut même éventuellement correspondre à la densité finale souhaitée pour les substrats densifiés, de sorte qu'une étape d'infiltration supplémentaire ne serait alors plus requise.

Il est nécessaire de se trouver en mode d'infiltration à gradient de pression dès le début du processus. Par conséquent, on confère de préférence à la section totale des passages de fuite une valeur telle que la différence de pression entre le premier et le deuxième volume au début du processus de densification soit de préférence au moins égale à 25 % de la valeur de différence de pression obtenue en l'absence de passages de fuite.

Il est en outre nécessaire que le seuil maximum de pression ne soit pas dépassé en fin du processus de densification. On confère alors à la section totale des passages de fuite une valeur telle que la différence de pression entre le premier et le deuxième volume au début du processus de densification soit de préférence au plus égale à 75 % de la valeur de différence de pression obtenue en l'absence de passages de fuite.

Le procédé est de préférence mis en oeuvre en formant à l'intérieur de l'enceinte au moins une pile de substrats avec leurs passages centraux alignés et en ménageant des espaces entre substrats adjacents au moyen de cales d'espacement, lesdits volumes interne et externe étant constitués par respectivement l'intérieur et l'extérieur de la ou des piles, et l'on aménage les cales d'espacement pour former les passages de fuite.

Selon un mode de réalisation, on utilise des cales annulaires munies de passages radiaux formant des passages de fuite.

Selon un autre mode de réalisation, on utilise des cales en plusieurs parties, par exemple des secteurs incurvés, ménageant entre elles des passages de fuite.

- 5 On pourra conférer aux sections des passages de fuite entre substrats adjacents une valeur variable sur la hauteur de la ou chaque pile. De préférence alors, la section de fuite entre substrats varie en sens croissant entre l'extrémité du premier volume où est admise la phase gazeuse et l'extrémité opposée.

10 Brève description des dessins

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description faite ci-après à titre indicatif mais non limitatif en référence aux dessins annexés, sur lesquels :

- la figure 1 est une vue très schématique en coupe d'un
15 chargement de substrats pour la mise en oeuvre du procédé connu d'infiltration chimique en phase vapeur à flux libre ;
- la figure 2 est une vue schématique en coupe de la pile de substrats de la figure 1 ;
- la figure 3 est une vue très schématique en coupe d'un
20 chargement de substrats pour la mise en oeuvre du procédé connu d'infiltration chimique en phase vapeur à flux dirigé ;
- la figure 4 est une vue schématique en coupe de la pile de substrats de la figure 3 ;
- la figure 5 est une vue très schématique en coupe d'un
25 chargement de substrats pour la mise en oeuvre du procédé connu d'infiltration chimique en phase vapeur à flux forcé ;
- la figure 6 est une vue schématique en coupe de la pile de substrats de la figure 5 ;
- la figure 7 est une vue très schématique en coupe d'un mode
30 particulier de réalisation d'un chargement de substrats en pile pour la mise en oeuvre d'un procédé selon l'invention, dans le cas de la densification simultanée d'une pluralité de substrats annulaires pour disques de frein en matériau composite ;
- la figure 8 est une vue schématique en coupe de la pile de
35 substrats de la figure 7 ;

- les figures 9 et 10 sont des vues de détail à échelle agrandie de deux modes de réalisation d'une cale d'espacement convenant pour le chargement de substrats des figures 7 et 8 ;
- la figure 11 est une vue de détail d'un autre mode de réalisation de cales d'espacement convenant pour le chargement de substrats des figures 7 et 8 ;
- la figure 12 montre des courbes illustrant la variation de la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la pile de substrats de la figure 7 en fonction du débit d'un gaz admis dans le volume interne de la pile et de la section de fuite ;
- la figure 13 montre des courbes illustrant la variation en fonction du temps de la pression de phase gazeuse réactive à l'intérieur de la pile de substrats de la figure 7 dans le cas des procédés de densification de l'art antérieur à flux forcé de phase gazeuse et à flux dirigé de phase gazeuse, et d'un procédé de densification selon l'invention ;
- la figure 14 montre des courbes illustrant la cinétique de densification des substrats dans le cas des procédés de densification de l'art antérieur à flux forcé de phase gazeuse et à flux dirigé de phase gazeuse, et d'un procédé de densification selon l'invention ;
- la figure 15 est une vue très schématique d'un mode particulier de réalisation d'un chargement d'un substrat pour la mise en oeuvre d'un procédé selon l'invention, dans le cas de la densification d'un substrat pour divergent de tuyère de moteur fusée ; et
- la figure 16 est une vue très schématique d'un autre mode de réalisation d'un chargement de substrats en pile pour la mise en oeuvre d'un procédé selon l'invention dans le cas de la densification simultanée de plusieurs substrats de divergents de tuyères de moteurs fusées.

30 Description détaillée de modes de réalisation

On se réfère directement aux figures 7 et 8, les figures 1 à 6 ayant été décrites précédemment. Les éléments communs aux modes de réalisation des figures 1 à 8 portent les mêmes références.

La figure 7 montre très schématiquement une enceinte 10 contenant un chargement de substrats annulaires 20 tels que des préformes annulaires pour disques de frein en matériau composite

thermostructural. Les substrats 20 sont disposés pour former une pile verticale délimitant un volume interne 24 formé par les passages centraux alignés des substrats. La pile de substrats 20 repose sur un plateau support inférieur 11 et peut être formée de plusieurs sections
5 superposées séparées par un ou plusieurs plateaux de support intermédiaires 12.

Bien qu'une seule pile de substrats soit représentée sur la figure 7, plusieurs piles pourront être disposées côte à côte dans l'enceinte.

10 L'enceinte est chauffée au moyen d'un induit 14 qui définit la paroi latérale de l'enceinte et est couplé inductivement avec un inducteur 16 extérieur à une enveloppe 17 entourant l'induit à l'extérieur de l'enceinte. En variante, le chauffage des substrats pourra être réalisé par couplage direct entre un inducteur et les substrats, lorsque la nature de
15 ceux-ci le permet. Un procédé de densification de substrats poreux par infiltration chimique en phase vapeur avec chauffage des substrats par couplage inductif direct est décrit dans le document EP 0 946 461. Toujours en variante, le chauffage de la paroi 14 pourra être de type résistif.

20 Une phase gazeuse contenant un ou plusieurs précurseurs gazeux du matériau à déposer au sein de la porosité des substrats afin de les densifier est introduite dans l'enceinte 10 à travers le fond 10a de celle-ci. La phase gazeuse traverse une zone de préchauffage 18 située à la partie inférieure de l'enceinte et formée par exemple de plusieurs
25 plateaux perforés superposés. Au niveau de la zone de préchauffage, la phase gazeuse est canalisée par une paroi 19 vers le volume interne 24, celui-ci étant obturé à son extrémité supérieure par une paroi 25 formant un couvercle qui repose sur la pile de substrats.

Chaque substrat 20 est séparé d'un substrat adjacent et, le cas
30 échéant, d'un plateau support 11 ou 12 ou du couvercle 25 par une ou plusieurs cales d'espacement qui définissent des intervalles 22. Les cales d'espacement, ou au moins une partie d'entre elles, sont aménagées pour former des passages de fuite faisant communiquer le volume interne 24 de la pile avec le volume externe 26 situé à l'extérieur de la pile, dans
35 l'enceinte, tout en permettant l'existence d'un gradient de pression entre les volumes 24 et 26.

Comme cela sera précisé plus loin, on confère à la valeur globale S des sections des passages de fuite définis par les cales d'espacement une valeur prédéterminée souhaitée. Il est alors souhaitable d'éviter l'existence de fuites parasites pouvant fausser la
5 valeur de la section globale de fuite. A cet effet, on réalise un bridage de la pile de substrats 20 au moyen de colonnes ou chandelles 28 (une seule est visible sur la figure 7) qui relie le plateau support de base 11 au plateau support intermédiaire 12 avec leurs extrémités traversant les plateaux 11 et 12 fixées par boulonnage, et de colonnes ou chandelles 29
10 (une seule est visible sur la figure 7) qui relie de la même façon le plateau 12 et le couvercle 25 et assurent le maintien de celui-ci à l'encontre de la surpression régnant dans la pile.

La phase gazeuse admise dans l'enceinte circule du volume interne 24 vers le volume externe 26 en diffusant à travers les substrats
15 poreux 20 et en passant à travers les passages de fuite, en dehors des substrats 20.

La phase gazeuse résiduelle est extraite de l'enceinte 10 à travers un passage formé dans la paroi supérieure 10_b de l'enceinte, passage en relation avec des moyens d'aspiration tels qu'une pompe à
20 vide (non représentée).

Selon une variante de réalisation, la phase gazeuse issue de la zone de préchauffage peut être canalisée vers le volume externe 26 qui est alors obturé à sa partie supérieure. La phase gazeuse circule alors de l'extérieur vers l'intérieur de la pile en traversant les substrats 20 et les
25 passages de fuite formés dans des intervalles 22, et la phase gazeuse résiduelle est extraite à partir du volume interne 24 alors ouvert à sa partie supérieure.

Selon encore une variante, l'admission de la phase gazeuse peut être effectuée à travers le couvercle de l'enceinte, la zone de préchauffage étant alors située à la partie supérieure de l'enceinte. Celui
30 des volumes interne 24 et externe 26 dans lequel la phase gazeuse est canalisée est alors obturé à sa partie inférieure tandis que l'autre volume est ouvert à sa partie inférieure pour permettre l'extraction de la phase gazeuse résiduelle à travers un passage formé dans le fond de l'enceinte.

35 On notera aussi que le procédé peut être mis en oeuvre avec un seul substrat annulaire. La circulation de la phase gazeuse s'effectue

de l'intérieur vers l'extérieur du substrat, ou inversement, à travers le substrat et à travers un ou plusieurs passages de fuite extérieurs au substrat. Le ou les passages de fuite peuvent être formés dans des cales d'espacement ménageant un intervalle entre les faces opposées du substrat et des parois voisines.

Dans le mode de réalisation de la figure 8, les cales d'espacement dans les intervalles 22 entre substrats voisins ou entre substrat et paroi voisine comportent une cale annulaire 40, s'étendant à proximité ou en bordure du périmètre extérieur des substrats, et des cales radiales 44.

Les cales annulaires 40 obturent les intervalles 22 tout en ménageant des passages de fuite dans une partie au moins de ces intervalles. Les cales radiales 44 contribuent à assurer un maintien satisfaisant des préformes 20 et à conférer une hauteur sensiblement constante à chaque intervalle 22. Elles pourront être omises si la rigidité des préformes le permet.

L'aménagement des cales annulaires 40 pour former des passages de fuite peut être réalisé de différentes façons.

Les cales 40 peuvent être réalisées en plusieurs secteurs annulaires 40a, 40b,... non jointifs ménageant des passages de fuite 41 entre leurs extrémités (figure 8).

En variante (figure 9), les cales annulaires 40 peuvent être réalisées en une seule pièce, les passages de fuite 41 étant constitués par des perçages radiaux formés à travers les cales.

Encore en variante (figure 10), les cales annulaires 40 peuvent être réalisées en une seule pièce, les passages de fuite 41 étant constitués par des encoches formées dans leur bord supérieur et/ou dans leur bord inférieur.

La figure 11 illustre encore une autre disposition possible des cales d'espacement. Dans chaque intervalle 22, les cales d'espacement comprennent une pluralité de cales annulaires 40₁, 40₂, 40₃ discontinues ou présentant des perçages radiaux ou encoches. De préférence, une cale annulaire en une seule pièce ou formée d'une succession de secteurs annulaires est prévue à proximité de chacun des périmètres intérieur et extérieur des substrats 20.

Les passages de fuite 41_1 sont définis par l'aménagement de la cale annulaire externe 40_1 , c'est-à-dire soit par des espaces entre extrémités de secteurs annulaires voisins, soit par des perçages radiaux, soit par des encoches. Les cales 40_2 et 40_3 ménagent également des passages 41_2 et 41_3 mais ceux-ci sont de préférence de plus grandes dimensions que les passages 41_1 . On peut prévoir pour les passages de fuite des dimensions décroissantes à partir du périmètre interne des substrats, afin d'alimenter suffisamment les intervalles 22 en phase gazeuse.

Pour définir les sections des passages de fuite, il peut être procédé de la façon suivante.

Pour un chargement donné de substrats poreux à densifier, on détermine la relation entre la différence de pression ΔP entre les volumes interne 24 et externe 26 et le débit de phase gazeuse admise dans l'enceinte, et ce pour différentes valeurs de section de fuite globale S , la section de fuite globale étant la somme des sections individuelles des passages de fuite.

Cette détermination est effectuée avec des substrats à l'état non densifié, c'est-à-dire présentant leur porosité maximale pour obtenir une relation entre la valeur initiale ΔP_0 de la différence de pression et la section de fuite globale S .

Par ailleurs, selon le type particulier d'infiltration chimique en phase vapeur à réaliser, à savoir nature de la phase gazeuse réactionnelle, nature du matériau de matrice à déposer au sein de la porosité des substrats, et température à laquelle l'infiltration est réalisée, on détermine un seuil maximal de pression admissible P_{\max} pour la phase gazeuse ou pour la pression partielle de précurseur(s) gazeux contenu(s) dans la phase gazeuse. Le seuil maximal de pression admissible P_{\max} est notamment celui au-delà duquel une modification non désirée de structure du matériau de matrice déposé est susceptible de se produire, ou la formation de dépôts parasites indésirables est susceptible de se produire.

La valeur globale S de section de fuite est alors choisie telle que $S_{\min} \leq S \leq S_{\max}$, où

- S_{\max} est la valeur maximale de section de fuite au-delà de laquelle le gradient de pression est insuffisant au début de la densification, et

- S_{\min} est la valeur minimale de section de fuite en deçà de laquelle le gradient de pression existant en fin du processus de densification est tel que le seuil maximal admissible de pression P_{\max} est dépassé.

5 S_{\max} est déterminée à partir des relations préétablies entre ΔP_0 et S pour différents débits de phase gazeuse et différentes valeurs de S . On choisit de préférence pour S_{\max} une valeur correspondant à un gradient de pression ΔP_0 au moins égal à 25 % de la valeur maximale $\Delta P_{0\max}$ existant en l'absence de passages de fuite ($S = 0$).

10 On choisit de préférence pour S_{\min} une valeur correspondant à un gradient de pression ΔP_0 au plus égal à 75 % de la valeur maximale $\Delta P_{0\max}$ existant en l'absence de passages de fuite ($S = 0$).

Exemple

15 Un exemple de détermination de la section de fuite globale S sera donné ci-après dans le cas d'un chargement de substrats annulaires constituant des préformes de disques de frein en carbone.

Le chargement était formé de 23 substrats empilés exempts de toute densification. Chaque substrat était constitué d'une pluralité de
20 nappes fibreuses en fibres de carbone aiguilletées entre elles. La réalisation de préformes de ce type pour des disques de frein destinés à l'aéronautique ou à la compétition automobile est bien connue. Les substrats présentaient un diamètre intérieur de 26 cm, un diamètre extérieur de 48 cm, une hauteur (épaisseur) de 3,6 cm et un taux
25 volumique de fibres de 23 % (pourcentage du volume des disques occupé par les fibres).

Il a d'abord été réalisé une mesure du gradient de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la pile, pour différents débits de gaz admis, en utilisant des cales d'espacement annulaires pleines ne ménageant
30 aucun passage de fuite ($S = 0$), c'est-à-dire dans une situation d'infiltration avec flux forcé tel que décrit dans le document précité EP 0 792 385. La mesure a été effectuée à froid en utilisant un gaz neutre, en l'espèce de l'azote. La courbe A de la figure 12 montre la relation mesurée entre la différence de pression ΔP_0 et le débit gazeux admis.

35 Ensuite, des mêmes mesures ont été réalisées pour différentes sections de fuite. Les courbes B, C, D, E montrent les relations établies

pour des valeurs de S égales respectivement à $2,4 \text{ cm}^2$, 6 cm^2 , $12,6 \text{ cm}^2$ et 30 cm^2 .

Les courbes de la figure 12 montrent que, quel que soit le débit de gaz admis, la valeur de S doit être choisie inférieure à environ 15 cm^2 , pour avoir une valeur ΔP_0 au moins égale à 25 % de la valeur maximale obtenue sans section de fuite ($S = 0$), et supérieure à environ $2,5 \text{ cm}^2$ pour avoir une valeur ΔP_0 au plus égale à 75 % de la valeur maximale obtenue sans section de fuite ($S = 0$).

10 Essai 1 (comparatif)

Le chargement de substrats tel que décrit ci-avant a été densifié par infiltration chimique en phase vapeur avec flux forcé, c'est-à-dire sans aménager de passage de fuite entre substrats empilés, le mode opératoire étant conforme à celui décrit dans le document EP-0 792 385.

15 On a utilisé une phase gazeuse réactive contenant un mélange de méthane et propane en tant que précurseur de carbone. Le débit de phase gazeuse était fixé à environ 70 l/minute et la pression P_{ext} dans l'enceinte à l'extérieur de la pile de substrats était d'environ 14 mbar.

La valeur de pression P_{int} à l'intérieur de la pile a été mesurée pendant le processus de densification des substrats. La courbe F de la figure 13 montre la variation de cette pression P_{int} en fonction du temps.

20 Après 200 h, le processus a été interrompu car la pression interne P_{int} avait atteint le seuil maximal de pression admissible P_{max} au-delà de laquelle se produit un changement de microstructure et la formation de suies. Le disques obtenus étaient incomplètement densifiés, leur densité moyenne étant de 1,44 et pouvant localement descendre à 1,2.

Essai 2 (comparatif)

30 Un chargement de substrats tel que décrit précédemment a été densifié par infiltration chimique en phase vapeur avec flux dirigé conformément au procédé décrit dans le document US 5 904 957. On a utilisé la même phase réactive que dans l'essai 1, avec le même débit de phase gazeuse et la même pression P_{ext} dans l'enceinte à l'extérieur de la pile de substrats. La pression P_{int} dans la pile est restée constante et

35

égale à P_{ext} (courbe G de la figure 13). Après 250 h, la densité moyenne était de 1,19.

Essai 3 (selon l'invention)

5 Un chargement de substrats tel que décrit précédemment a été densifié par infiltration chimique en phase vapeur en aménageant des passages de fuite entre substrats empilés offrant une section globale de fuite de 11 cm^2 de sorte que le gradient de pression ΔP_0 corresponde à 50 % de la valeur maximale ΔP_{max} existant en l'absence de fuite ($S=0$). On
10 a utilisé la même phase réactive que dans l'essai 1, avec le même débit de phase gazeuse et la même pression P_{ext} dans l'enceinte, à l'extérieur de la pile de substrats.

La valeur de pression P_{int} à l'intérieur de la pile a été mesurée pendant le processus de densification des substrats qui a été conduit
15 pendant 250 h. La courbe H de la figure 13 montre la variation de cette pression P_{int} en fonction du temps. Pendant les 250 h du processus, la pression interne P_{int} augmente plus lentement que dans l'essai 1. A 250 h, la densité moyenne était de 1,47. La pression interne P_{int} étant de 19,7 mbar au bout de 250 h, il aurait été possible de poursuivre la
20 densification, sans risquer rapidement un changement de microstructure et la formation de suies, afin d'obtenir une densité plus élevée.

La variation de la densité des substrats en fonction du temps a été évaluée lors de processus tels que ceux des essais 1, 2 et 3. Les courbes I, J et K de la figure 14 illustrent les cinétiques de densification
25 respectivement avec la densification à flux forcé, la densification à flux dirigé et la densification réalisée conformément à l'invention.

La comparaison des courbes I, J et K permet de montrer l'intérêt d'un procédé selon l'invention. En effet, une augmentation importante de la cinétique de densification par rapport au procédé de
30 densification à flux dirigé est obtenue. La densité moyenne du chargement atteint 1,50 en 260 h avec le procédé mis en oeuvre selon l'invention alors que, pour la même durée, elle n'est que de 1,19 avec le procédé de densification à flux dirigé. Il faudrait environ 430 h pour atteindre une densité de 1,50 avec ce dernier procédé. Ce résultat a été
35 obtenu avec le procédé conforme à l'invention sans rencontrer de suies ni de changement de microstructure indésirable.

La comparaison avec le procédé de densification à flux forcé montre que la cinétique de densification est légèrement plus lente avec le procédé conforme à l'invention. Cependant, il est possible d'atteindre une densité plus élevée avec le procédé selon l'invention car le seuil de pression maximal P_{\max} n'est jamais dépassé contrairement à ce qui est rencontré avec le procédé de densification à flux forcé. Pour ce dernier procédé, la densité maximale atteinte est de 1,44.

En conclusion, à phase gazeuse, pression à l'extérieur de la pile, débit et température égaux, le procédé selon l'invention permet une densification beaucoup plus rapide que le procédé de densification à flux dirigé et plus complète bien qu'un peu moins rapide que le procédé de densification à flux forcé. Le procédé selon l'invention permet de plus de supprimer les risques de changement de microstructure et de formation de suies inhérents à l'utilisation du procédé de densification à flux forcé.

Bien que l'exemple décrit ci-avant concerne un type particulier de substrat et un type particulier de phase gazeuse réactive pour obtenir un matériau de matrice particulier souhaité, il apparaîtra immédiatement à l'homme de l'art que le processus de détermination des valeurs S_{\min} et S_{\max} est aisément transposable à tout type de substrat présentant un passage central et tout processus de densification par infiltration chimique en phase vapeur.

En outre, la valeur de section de fuite globale étant choisie, sa répartition en sections individuelles de passages de fuite peut être réalisée de plusieurs façons.

Les sections individuelles des passages de fuite peuvent être égales ou non.

Il est possible de prévoir des passages de fuite au niveau de chacun des intervalles 22 ou au niveau de certains seulement de ces intervalles, par exemple un sur deux.

Il est possible de prévoir des sections individuelles de passages de fuite telles que la section de fuite globale soit répartie uniformément sur toute la hauteur de l'empilement.

Il pourra toutefois être préféré, pour tenir compte de la perte de charge entre l'extrémité de la pile où est introduite la phase gazeuse et l'extrémité opposée, de répartir la section de fuite globale de façon non uniforme, et plus particulièrement dans le sens croissant entre le bas et le

haut de la pile. Cela pourra être réalisé en augmentant progressivement le nombre et/ou la section des passages de fuite individuels sur la hauteur de l'empilement.

5 La figure 15 illustre un mode d'application d'un procédé conforme à l'invention pour la densification d'un substrat poreux constituant une préforme de divergent de tuyère de moteur fusée.

10 Le substrat 120 est disposé à l'intérieur d'une enceinte 110 délimitée par un induit 114 chauffé par couplage avec un inducteur (non représenté). Comme indiqué plus haut, le chauffage du substrat 120 pourra en variante être réalisé par couplage inductif direct avec un inducteur. Toujours en variante, le chauffage de la paroi 114 pourra être de type résistif.

15 L'enceinte 110 est alimentée en phase gazeuse réactive à travers son fond 110a. La phase gazeuse admise traverse une zone de préchauffage 118 formée de plateaux perforés situés les uns au-dessus des autres.

20 En sortie de la zone de préchauffage 118, la phase gazeuse est canalisée vers le volume interne 124 constitué par le passage central du substrat 120. A son extrémité supérieure, le volume 124 est obturé par un couvercle 125 reposant sur la préforme 120 et surmonté de poids 125a permettant de maintenir en place.

25 Le substrat 120 est supportée par un plateau 111 surmontant la zone de préchauffage 118. Des cales d'espacement annulaires 140 ménageant des intervalles 122 entre le plateau support 111 et une extrémité du substrat 120 et entre l'autre extrémité de la préforme et le couvercle 125. Les cales 140 sont aménagées pour former des passages de fuite entre le volume 124 et le volume 126 extérieur au substrat 120 dans l'enceinte 110.

30 La phase gazeuse admise dans l'enceinte circule du volume 124 vers le volume 126, en passant à travers la porosité du substrat 120 et à travers les passages de fuite ménagés dans les intervalles 122.

La phase gazeuse résiduelle est extraite à partir du volume 126 à travers un passage formé dans le couvercle 110b de l'enceinte et communiquant avec des moyens d'aspiration (non représentés).

35 Les passages de fuite pourront être aménagés de différentes façons, par exemple en réalisant les cales annulaires 140 sous forme de

plusieurs secteurs annulaires non jointifs, ou en réalisant les cales annulaires en une seule pièce avec des perçages radiaux 141 (exemple illustré) ou des encoches, de la même façon que décrit plus haut en référence aux figures 8, 9 et 10.

5 La détermination de la section de fuite globale offerte par les passages de fuite est réalisée sur le même principe que celui décrit plus haut, de manière à établir un gradient de pression entre les volumes 124 et 126 dès le début du processus de densification mais sans excéder une valeur de pression maximale admissible dans le volume 124 en fin du processus de densification.

10 En variante, la phase gazeuse pourra être canalisée vers le volume externe 126 et circuler de l'extérieur vers l'intérieur de la préforme, la phase gazeuse résiduelle étant extraite à partir du volume interne 124. Le volume externe 126 est alors obturé à son extrémité opposée à celle
15 où la phase gazeuse est admise.

 Encore en variante, la circulation de la phase gazeuse pourra être réalisée du haut vers le bas de l'enceinte.

 La figure 16 illustre encore un autre mode de mise en oeuvre d'un procédé selon l'invention pour la densification de substrats poreux
20 constituant des préformes de divergents de tuyères de moteurs fusées. Les éléments correspondant à ceux du mode de réalisation de la figure 15 portent les mêmes références, par souci de simplicité.

 Plusieurs substrats 120 sont disposés dans la même enceinte avec leurs passages axiaux alignés verticalement. Le substrat disposé en
25 partie inférieure repose sur le plateau 111, tandis que les autres substrats reposent sur des plateaux intermédiaires annulaires 112. Les substrats sont partiellement engagés les uns dans les autres et les plateaux 112 entourent la pile de substrats tout en présentant des ouvertures 113 pour assurer la continuité du volume 126 extérieur aux substrats dans
30 l'enceinte 110.

 La phase gazeuse issue de la zone de préchauffage 118 est canalisée vers le volume extérieur 126 à travers des ouvertures 113 du plateau 111. Le volume 126 est obturé par un couvercle 127 à son extrémité opposée à celle où la phase gazeuse est admise. Le couvercle
35 127 repose sur le substrat situé en haut de la pile. Il est muni d'une ouverture centrale 128 qui communique avec l'intérieur de la pile de

substrats 120. Le couvercle 127 s'étend jusqu'à la paroi 114 de l'enceinte 110 et est fixé à cette paroi de façon étanche.

5 La phase gazeuse circule du volume extérieur 126 vers le volume intérieur 124 formé par les passages centraux alignés des substrats en passant à travers la porosité des substrats 120 et, en dehors de ceux-ci, à travers des passages de fuite. Des passages de fuite sont définis par les espaces 115 entre les bords internes des plateaux intermédiaires 112 et les faces extérieures des substrats 120 entourés par ces plateaux.

10 Des passages de fuite supplémentaires 141 pourront être aménagés au moyen de cales d'espacement 140 intercalées entre le substrat inférieur et le plateau de support 111 et/ou entre le substrat supérieur et le couvercle 127, comme dans le mode de réalisation de la figure 15.

15 La phase gazeuse résiduelle est extraite hors du volume interne 124 par aspiration à travers l'ouverture 128 du couvercle 127 et à travers le couvercle 110b de l'enceinte.

20 La section globale de fuite offerte par les passages de fuite est déterminée comme indiqué précédemment pour garantir, d'une part, l'existence d'un gradient de pression au début du processus de densification et, d'autre part, le non-dépassement de la pression maximale pour la phase gazeuse dans le volume externe 126.

25 La répartition de la section globale de fuite sur la hauteur de l'empilement pourra être réalisée de façon uniforme ou non uniforme. Dans ce dernier cas, la répartition sera de préférence en sens croissant dans la direction générale d'écoulement de la phase gazeuse dans l'enceinte.

30 On notera qu'avec la disposition illustrée des substrats 120, et une admission de la phase gazeuse à la partie inférieure de l'enceinte, il est préférable de faire circuler la phase gazeuse de l'extérieur vers l'intérieur de la pile pour qu'elle parcoure l'intégralité des faces des substrats.

35 Une circulation de la phase gazeuse de l'intérieur vers l'extérieur de la pile de substrats pourrait être envisagée avec une admission de la phase gazeuse à la partie supérieure de l'enceinte.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la densification par infiltration chimique en phase gazeuse d'au moins un substrat présentant un passage central, le
- 5 procédé comportant les étapes qui consistent à :
- disposer à l'intérieur d'une enceinte un ou plusieurs substrats pour délimiter dans l'enceinte un volume interne formé essentiellement par le passage central du substrat ou les passages centraux de plusieurs substrats alignés, et un volume externe formé essentiellement par
 - 10 l'extérieur du ou des substrats,
 - aménager des passages de fuite faisant communiquer lesdits volumes entre eux en dehors du ou des substrats,
 - admettre dans l'enceinte une phase gazeuse contenant au moins un précurseur gazeux d'un matériau de matrice à déposer au sein
 - 15 de la porosité du ou des substrats,
 - canaliser la phase gazeuse vers l'un, ou premier, des volumes interne et externe, ledit premier volume étant fermé à une extrémité opposée à celle où est admise la phase gazeuse, et
 - extraire la phase gazeuse résiduelle hors de l'enceinte à partir
 - 20 de l'autre, ou deuxième, des volumes interne et externe, de sorte que la phase gazeuse circule dans l'enceinte du premier volume au deuxième volume en diffusant à travers la porosité du ou des substrats et en passant à travers lesdits passages de fuite,
 - caractérisé en ce que :
 - 25 - on définit un seuil maximum admissible pour la pression de la phase gazeuse, ou la pression partielle de précurseur contenu dans la phase gazeuse, dans le premier volume, et
 - on confère à la section totale des passages de fuite une valeur comprise entre une valeur minimale, telle que le seuil maximum de
 - 30 pression ne soit pas dépassé jusqu'à la fin du processus de densification, et une valeur maximale, telle qu'une différence de pression soit établie entre le premier volume et le deuxième volume dès le début du processus de densification.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on
- 35 confère à la section totale des passages de fuite une valeur telle que la différence de pression entre le premier et le deuxième volume au début

du processus de densification soit au moins égale à 25 % de la valeur de différence de pression obtenue en l'absence de passages de fuite.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on confère à la section totale des passages de fuite une valeur telle que la différence de pression entre le premier et le deuxième volume au début du processus de densification soit au plus égale à 75 % de la valeur de différence de pression obtenue en l'absence de passages de fuite.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 3, caractérisé en ce que l'on forme à l'intérieur de l'enceinte au moins une pile de substrats avec leurs passages centraux alignés en ménageant des espaces entre substrats adjacents au moyen de cales d'espacement, lesdits volumes interne et externe étant constitués par respectivement l'intérieur et l'extérieur de la ou des piles, et l'on aménage les cales d'espacement pour former les passages de fuite.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on utilise des cales annulaires munies de passages radiaux formant des passages de fuite.

6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on utilise des cales en plusieurs parties ménageant entre elles des passages de fuite.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que l'on répartit la section totale des passages de fuite de façon non uniforme sur la hauteur de la ou chaque pile.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la section de fuite entre substrats varie en sens croissant entre l'extrémité du premier volume où est admise la phase gazeuse et l'extrémité opposée.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, caractérisé en ce que l'on dispose à l'intérieur de l'enceinte des substrats annulaires fibreux constituant des préformes de disques de frein.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on dispose à l'intérieur de l'enceinte un ou plusieurs substrats fibreux constituant une ou plusieurs préformes de divergent de tuyère.

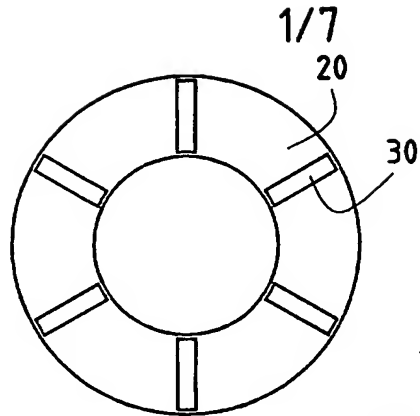


FIG. 2

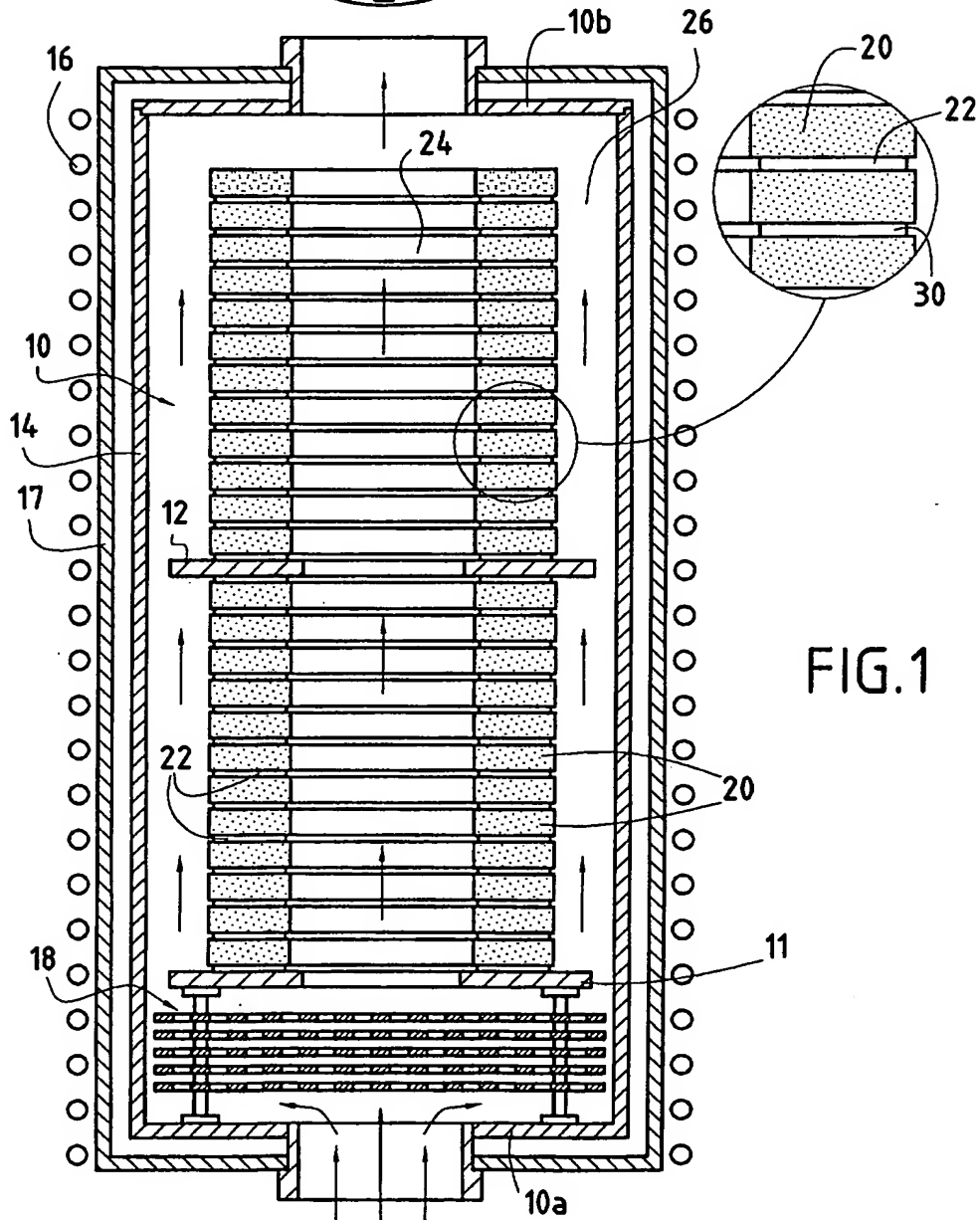


FIG. 1

2/7

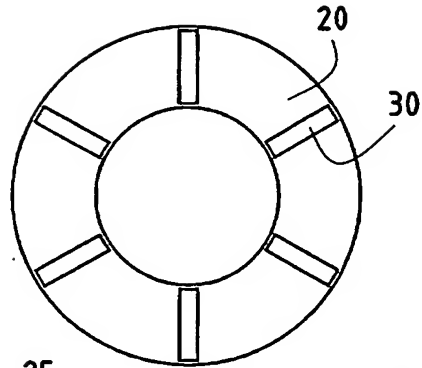


FIG. 4

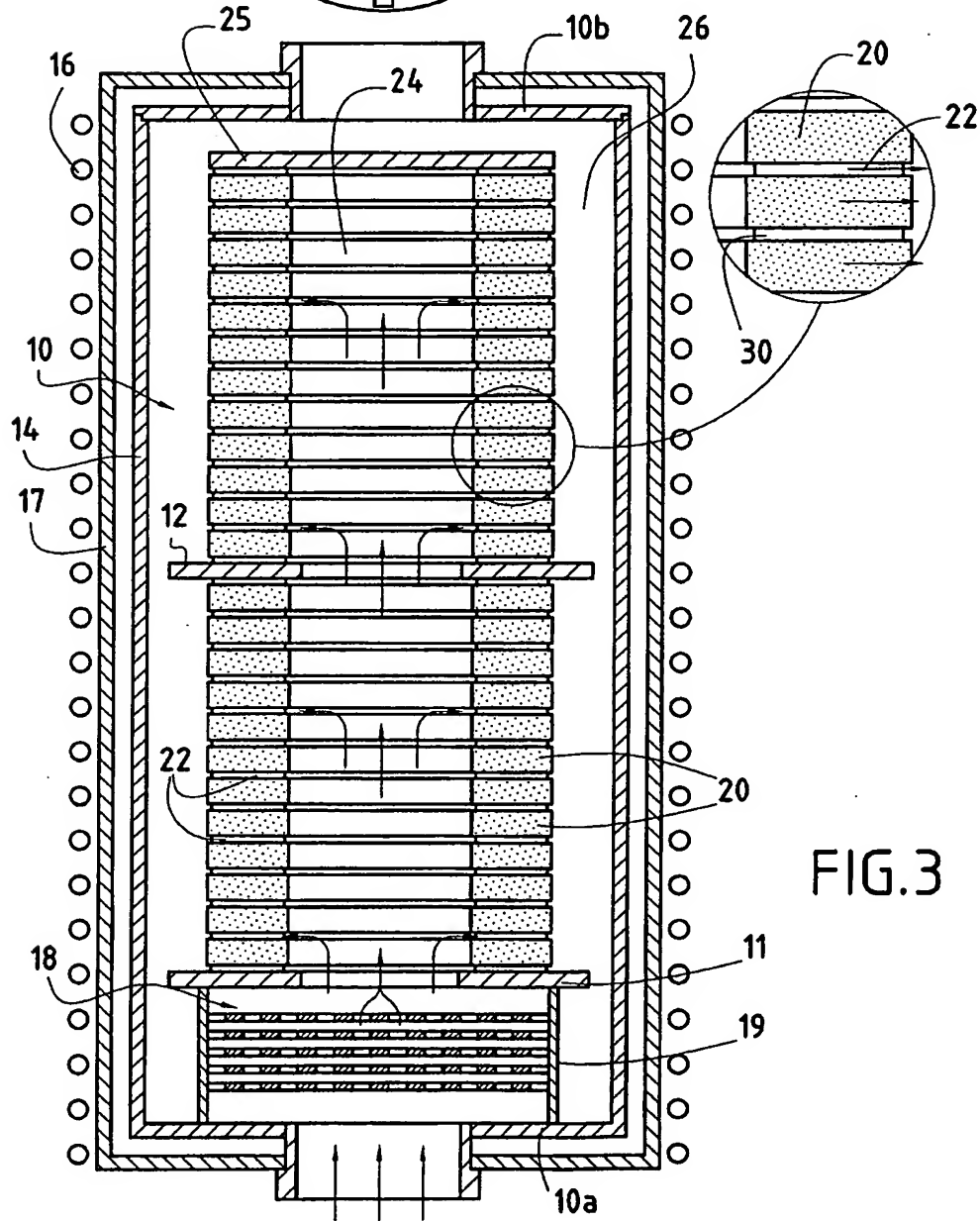


FIG. 3

3/7

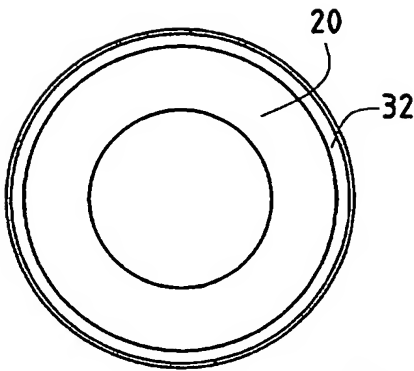


FIG. 6

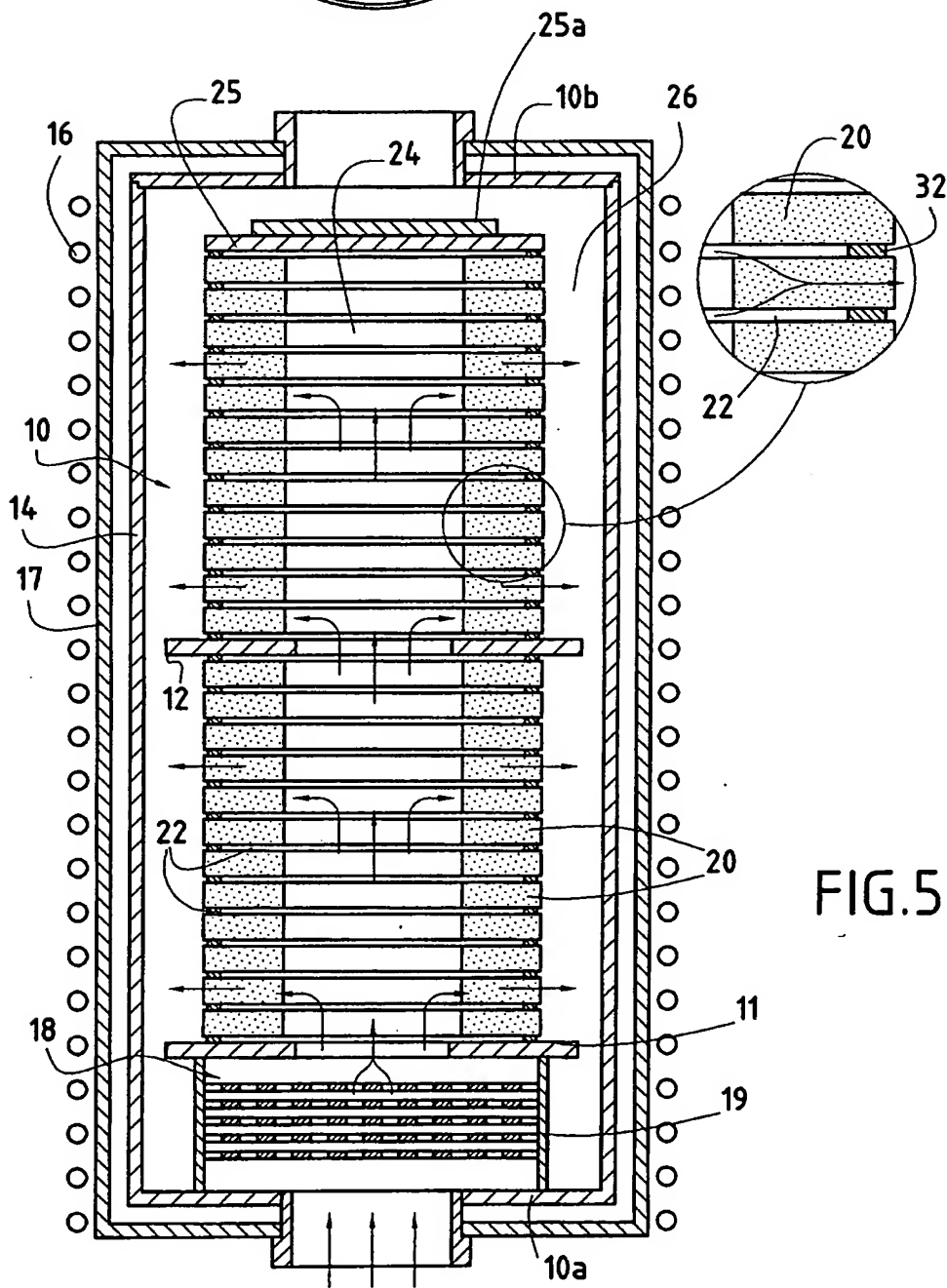


FIG. 5

FIG. 8

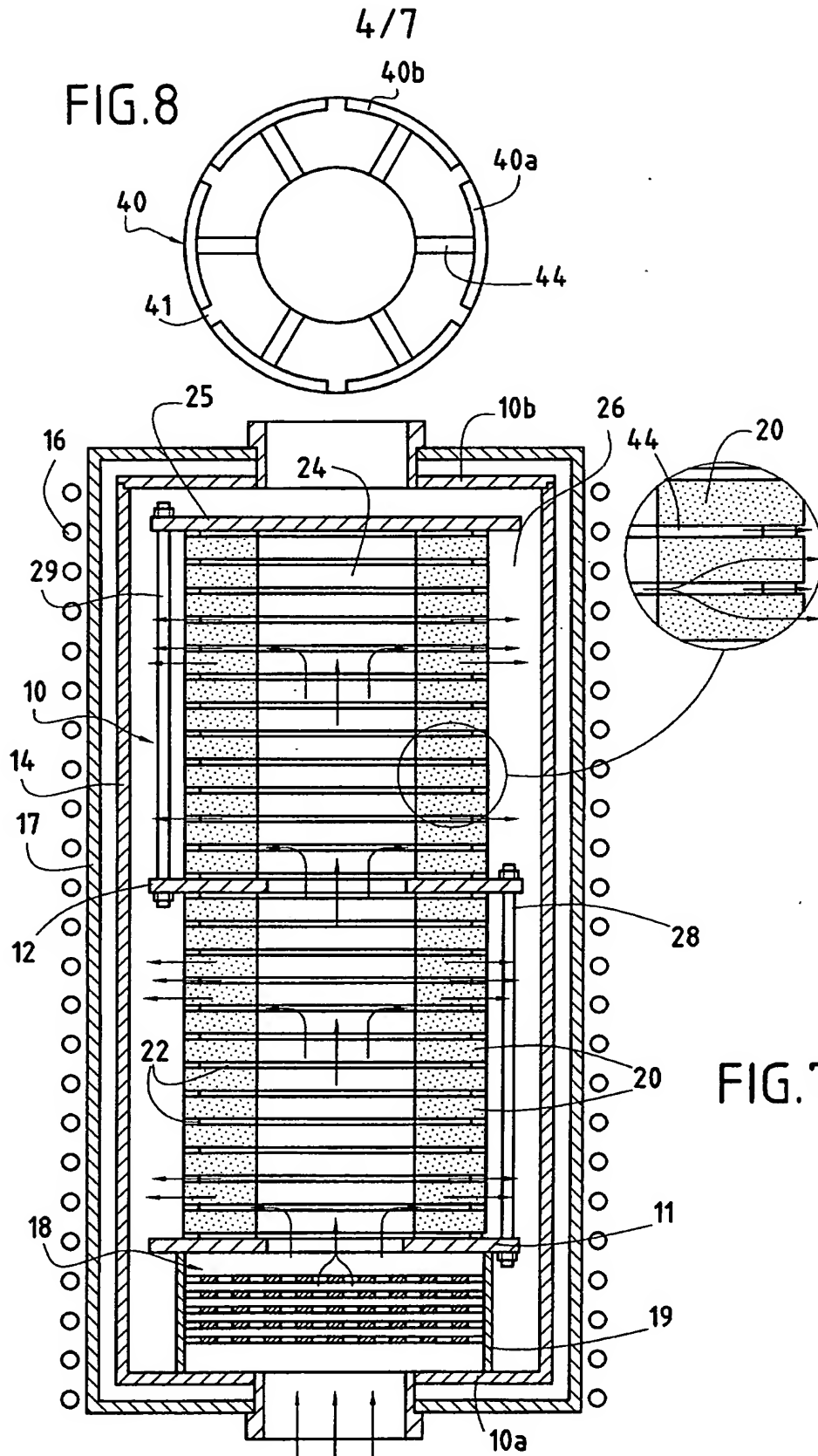


FIG. 7

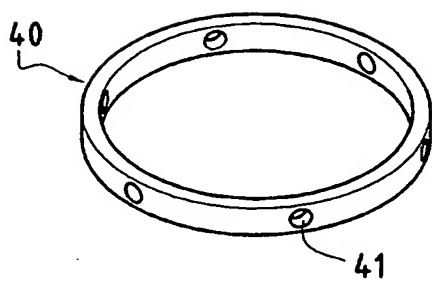


FIG. 9

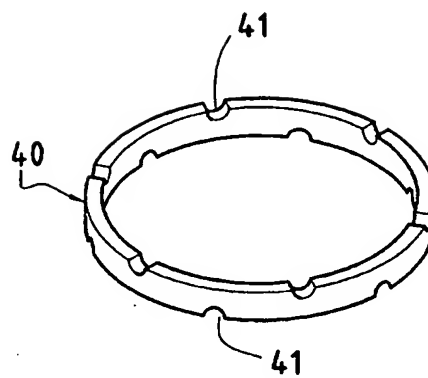


FIG. 10

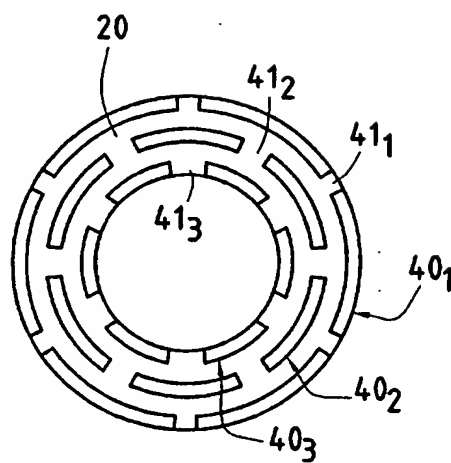


FIG. 11

6/7

FIG.12

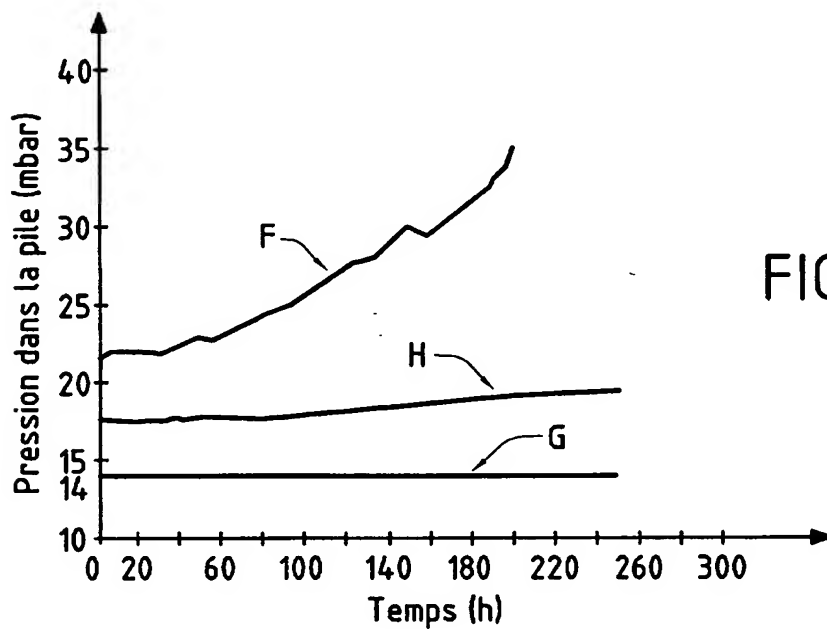
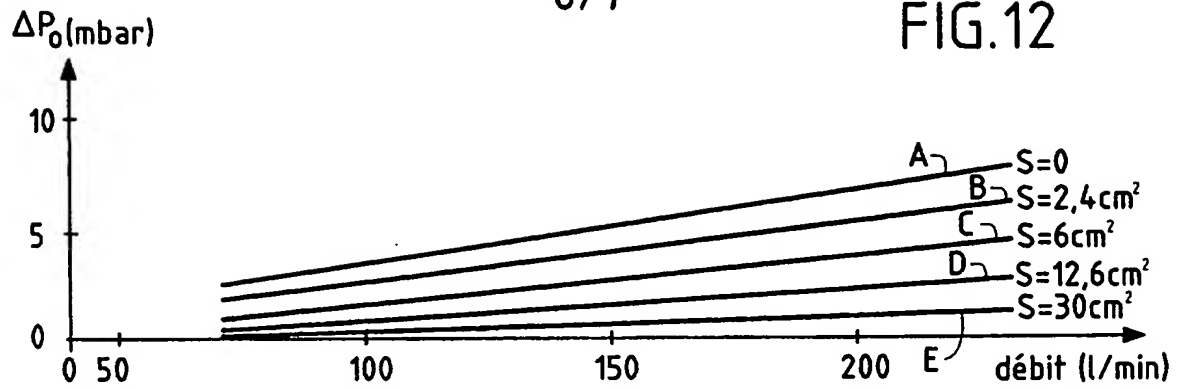


FIG.13

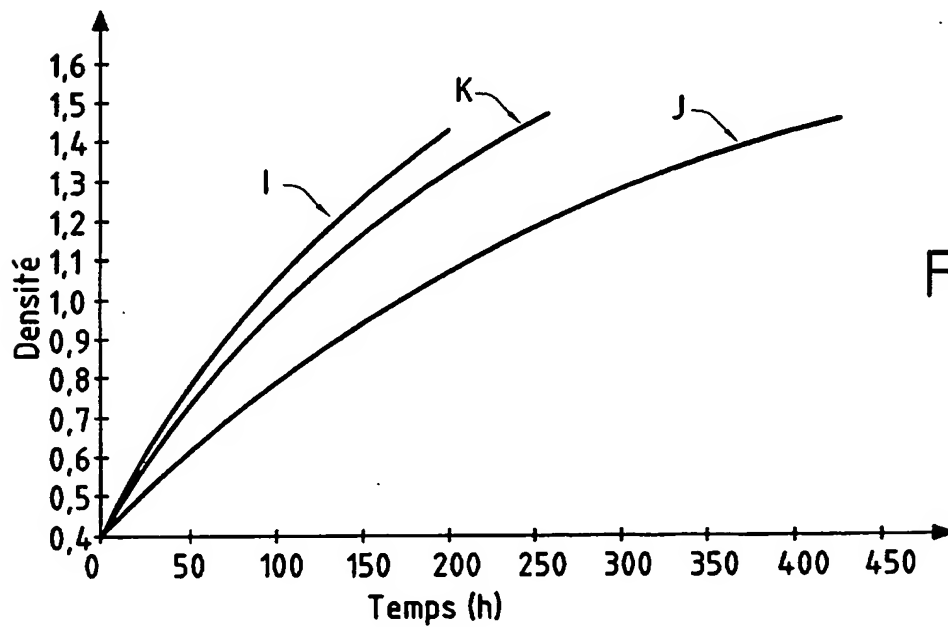


FIG.14

7/7

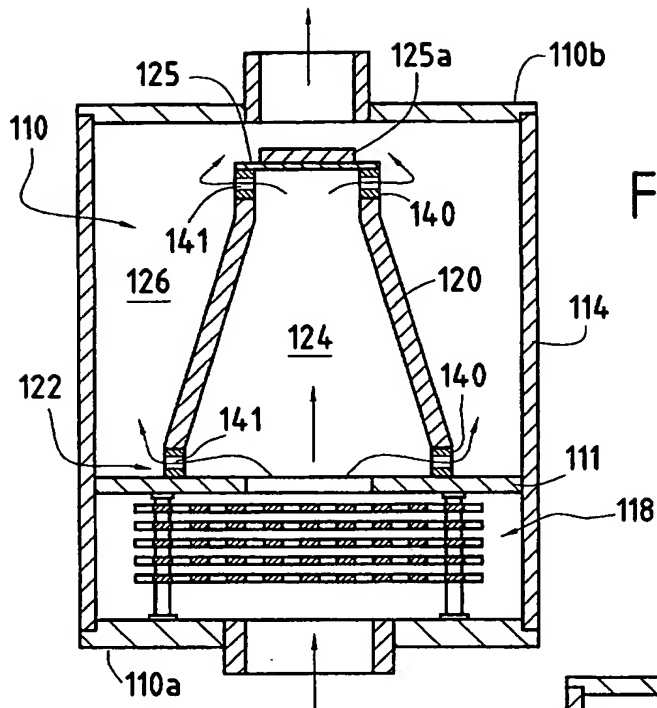
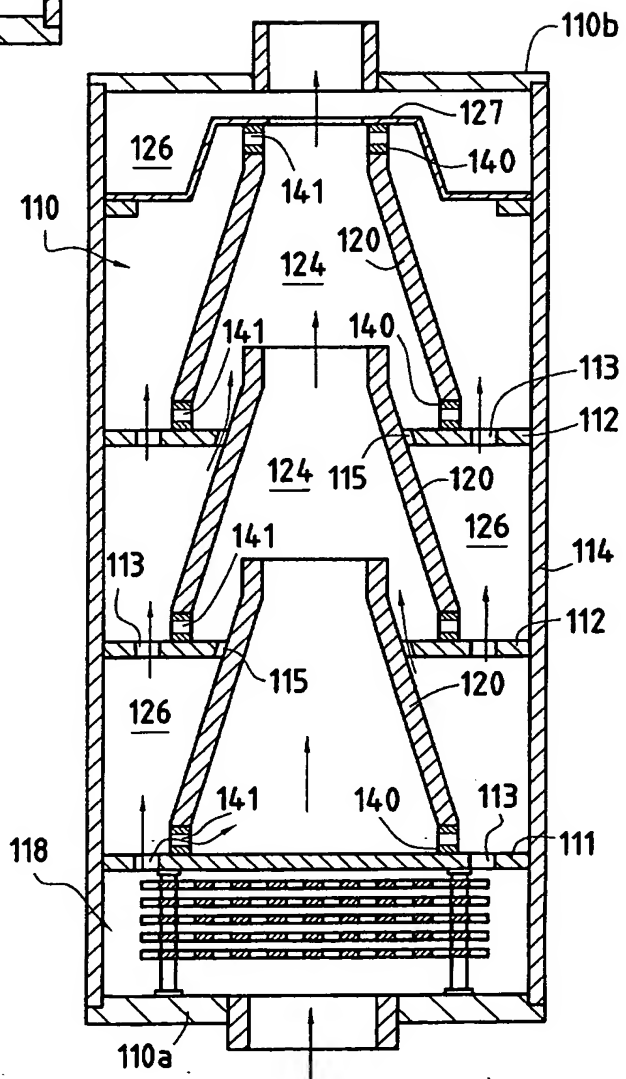


FIG. 15

FIG. 16





2821859

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 603910
FR 0103004

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 5 904 957 A (CHRISTIN FRANCOIS ET AL) 18 mai 1999 (1999-05-18)	1,4-6,9, 10	C23C16/44 C23C16/455
Y	* figure 2 *	2,3,7	C23C16/458
A	* colonne 6, ligne 11 - colonne 7, ligne 19 *	8	C23C16/26 C04B35/83
Y	FR 2 754 813 A (EUROP PROPULSION) 24 avril 1998 (1998-04-24) * page 7, ligne 25 - page 8, ligne 14; figure 1 *	2,3,7	
X	US 6 109 209 A (BOK LOWELL D ET AL) 29 août 2000 (2000-08-29) * colonne 15, ligne 41-65; figures 16,17 *	1,4-6,9, 10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C23C C04B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
15 novembre 2001		Castagné, C	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0103004 FA 603910**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 15-11-2001
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5904957 A	18-05-1999	FR 2733254 A1	25-10-1996
		CA 2218317 A1	24-10-1996
		DE 69603593 D1	09-09-1999
		DE 69603593 T2	24-02-2000
		EP 0821744 A1	04-02-1998
		WO 9633295 A1	24-10-1996
		JP 11503795 T	30-03-1999
FR 2754813 A	24-04-1998	FR 2754813 A1	24-04-1998
		CN 1234014 A ,B	03-11-1999
		EP 0946461 A1	06-10-1999
		WO 9817599 A1	30-04-1998
		JP 2001503725 T	21-03-2001
US 6109209 A	29-08-2000	US 5480678 A	02-01-1996
		AT 183552 T	15-09-1999
		AT 202805 T	15-07-2001
		AU 4370996 A	06-06-1996
		CA 2205139 A1	23-05-1996
		CN 1170442 A	14-01-1998
		DE 69511573 D1	23-09-1999
		DE 69511573 T2	04-05-2000
		DE 69521630 D1	09-08-2001
		DK 792385 T3	24-01-2000
		EP 0792385 A2	03-09-1997
		EP 0846787 A1	10-06-1998
		ES 2137561 T3	16-12-1999
		JP 10512925 T	08-12-1998
		RU 2146304 C1	10-03-2000
		WO 9615288 A2	23-05-1996